

2002/D-505
Abs**REACTIVE COLORANTS, MIXTURES OF REACTIVE COLORANTS AND PRODUCTION AND USE THEREOF**

Patent number: WO0006652
Publication date: 2000-02-10
Inventor: TZIKAS ATHANASSIOS (CH); Klier HERBERT (DE)
Applicant: CIBA SC HOLDING AG (CH); TZIKAS ATHANASSIOS (CH); Klier HERBERT (DE)
Classification:
 - international: C09B62/475
 - european: C09B62/44C4K6, C09B62/09, C09B62/453, C09B62/475, C09B62/513
Application number: WO1999EP05020 19990715
Priority number(s): EP19980810722 19980727

Also published as:

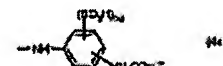
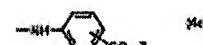
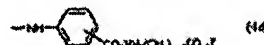
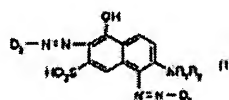
WO0006652 (A3)
 US6537332 (B1)

Cited documents:

DE19600765
 DE19640189
 JP1289868
 JP8127730
 JP3056569
 more >>

Abstract of WO0006652

The invention relates to colorants of formula (1), wherein R<1> and R<2> independently represent hydrogen or C1-C4-alkyl and D<1> and D<2> independently represent a radical of formula (2), wherein (R3)0-3 represents 0 to 3 identical or different substituents selected from the group consisting of halogen, C1-C4-alkyl, C1-C4-alkoxy, carboxy, nitro or sulfo and X1 stands for a radical of formula (3a) -SO₂-Z, (3b) -NH-CO-(CH₂)_m-SO₂-Z, (3c) -CONH-(CH₂)_n-SO₂-Z, (3d) -NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal, (3e) -NH-CO-C(Hal)=CH₂ or (3f), wherein Y represents halogen, T independently has the meaning of Y and represents non-fiber reactive substituents or a fiber-reactive radical of formula (4a) -NH-(CH₂)₂-3-SO₂-Z, (4b) -NH-(CH₂)₂-3-O-(CH₂)₂-3-SO₂-Z, (4c), (4d) or (4e), wherein Z represents vinyl or a -CH₂-CH₂-U radical and U is an alkaline separable group, Z' represents a -CH(Hal)-CH₂-Hal or -(Hal)=CH₂ group, m and n independently represent 2, 3 or 4 and Hal is halogen. Said colorants are suitable for dyeing different fibrous materials, especially fibrous material containing cellulose and provide colorings exhibiting good overall fastness.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09B 62/475	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/06652 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Februar 2000 (10.02.00)
--	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05020
(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Juli 1999 (15.07.99)
(30) Prioritätsdaten:
98810722.3 27. Juli 1998 (27.07.98) EP
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA
SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH];
Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).
(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TZIKAS, Athanassios
[CH/CH]; Unt. Rüttschetenweg 36, CH-4133 Pratteln (CH).
KLIER, Herbert [DE/DE]; Bahnhofstrasse 32/1, D-79588
Efringen-Kirchen (DE).
(74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS
HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141,
CH-4057 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD,
SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

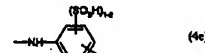
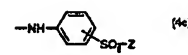
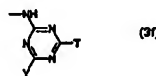
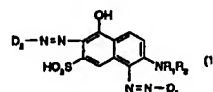
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: REACTIVE COLORANTS, MIXTURES OF REACTIVE COLORANTS AND PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: REAKTIVFARBSTOFFE, MISCHUNGEN VON REAKTIVFARBSTOFFEN, DEREN HERSTELLUNG UND
DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to colorants of formula (1), wherein R¹ and R² independently represent hydrogen or C₁-C₄-alkyl and D¹ and D² independently represent a radical of formula (2), wherein (R₃)₀₋₃ represents 0 to 3 identical or different substituents selected from the group consisting of halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, carboxy, nitro or sulfo and X₁ stands for a radical of formula (3a) -SO₂-Z, (3b) -NH-CO-(CH₂)_m-SO₂-Z, (3c) -CONH-(CH₂)_n-SO₂-Z, (3d) -NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal, (3e) -NH-CO-C(Hal)=CH₂ or (3f), wherein Y represents halogen, T independently has the meaning of Y and represents non-fiber reactive substituents or a fiber-reactive radical of formula (4a) -NH-(CH₂)₂₋₃-SO₂-Z, (4b) -NH-(CH₂)₂₋₃-O-(CH₂)₂₋₃-SO₂-Z, (4c), (4d) or (4e), wherein Z represents vinyl or a -CH₂-CH₂-U radical and U is an alkaline separable group, Z' represents a -CH(Hal)-CH₂-Hal or -(Hal)=CH₂ group, m and n independently represent 2, 3 or 4 and Hal is halogen. Said colorants are suitable for dyeing different fibrous materials, especially fibrous material containing cellulose and provide colorings exhibiting good overall fastness.



(57) Zusammenfassung

Farbstoffe der Formel (1), worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten, und D₁ und D₂ unabhängig voneinander je für einen Rest der Formel (2) stehen, worin (R₃)₀₋₃ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Nitro oder Sulfo steht und X₁ einen Rest der Formel -SO₂-Z (3a), -NH-CO-(CH₂)_m-SO₂-Z (3b), -CONH-(CH₂)_n-SO₂-Z (3c), -NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal (3d), -NH-CO-C(Hal)=CH₂ (3e) oder (3f), bedeutet, worin Y Halogen, T unabhängig die Bedeutung von Y hat, für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel -NH-(CH₂)₂₋₃-SO₂-Z (4a), -NH-(CH₂)₂₋₃-O-(CH₂)₂₋₃-SO₂-Z (4b), (4c), (4d) oder (4e), steht, worin Z Vinyl oder einen Rest -CH₂-CH₂-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist, Z' für eine Gruppe -CH(Hal)-CH₂-Hal oder -C(Hal)=CH₂ steht, m und n unabhängig voneinander die Zahl 2, 3 oder 4 sing, und Hal Halogen ist, sind zum Färben von verschiedensten Fasermaterialien, insbesondere cellulosehaltigen Fasermaterialien, geeignet und ergeben Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Reaktivfarbstoffe, Mischungen von Reaktivfarbstoffen, deren Herstellung und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Reaktivfarbstoffe und Mischungen von Reaktivfarbstoffen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

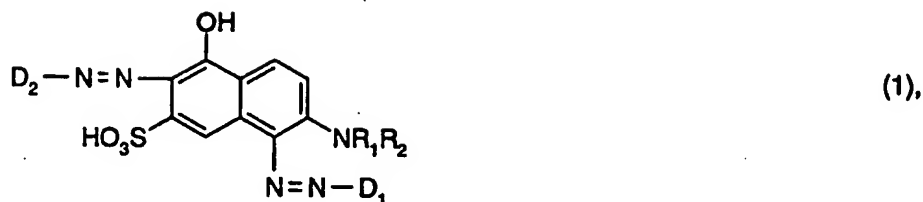
Die Praxis des Färbens mit Reaktivfarbstoffen hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Infolgedessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen Reaktivfarbstoffen, welche verbesserte Eigenschaften, insbesondere in bezug auf die Applikation, aufweisen.

Für das Färben werden heute Reaktivfarbstoffe gefordert, die eine ausreichende Substantivität haben und die zugleich eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile aufweisen. Sie sollen ferner eine gute färberische Ausbeute aufweisen und hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden geliefert werden sollen. Von den bekannten Farbstoffen werden diese Anforderungen nicht in allen Eigenschaften erfüllt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte Reaktivfarbstoffe und Mischungen von Reaktivfarbstoffen für das Färben und Bedrucken von Fasermaterialien zu finden, welche die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse besitzen. Die neuen Farbstoffe und Farbstoffmischungen sollten sich vor allem durch hohe Fixierausbeuten und hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilitäten auszeichnen, und ausserdem sollten die nicht auf der Faser fixierten Anteile leicht auswaschbar sein. Sie sollten ferner Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und Nassechtheiten, ergeben.

Es hat sich gezeigt, dass mit den weiter unten definierten neuen Farbstoffen und Farbstoffmischungen die gestellte Aufgabe weitgehend gelöst wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Farbstoffe der Formel (1)



worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, und
 D_1 und D_2 unabhängig voneinander je für einen Rest der Formel (2)



stehen, worin

$(R_3)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy, Nitro oder Sulfo steht und
 X_1 einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f)

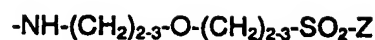
- SO_2 -Z (3a),
- NH-CO-(CH₂)_m-SO₂-Z (3b),
- CONH-(CH₂)_n-SO₂-Z (3c),
- NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal (3d),
- NH-CO-C(Hal)=CH₂ (3e) oder



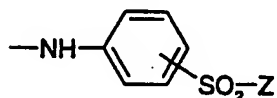
bedeutet, worin

Y Halogen, T unabhängig die Bedeutung von Y hat, für einen nicht-faserreaktiven
 Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d) oder (4e)

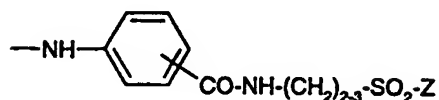
- NH-(CH₂)₂₋₃-SO₂-Z (4a),



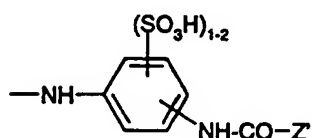
(4b),



(4c),



(4d) oder



(4e),

steht, worin

Z Vinyl oder einen Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist,Z' für eine Gruppe $-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2-\text{Hal}$ oder $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$ steht,

m und n unabhängig voneinander die Zahl 2, 3 oder 4 sind, und

Hal Halogen ist.

Als C_1 - C_4 -Alkyl kommen für R_1 und R_2 unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, in Betracht.

Bevorzugt ist einer der Reste R_1 oder R_2 Wasserstoff und der andere Methyl oder Ethyl.

Besonders bevorzugt sind R_1 und R_2 Wasserstoff.

Als Halogen kommt für R_3 z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

Als C_1 - C_4 -Alkyl kommt für R_3 z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in Betracht.

Als C₁-C₄-Alkoxy kommt für R₃ z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy oder tert.-Butoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy und insbesondere Methoxy, in Betracht.

T steht bevorzugt für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d) oder (4e).

Steht T für einen nicht-faserreaktiven Substituenten, so kann dieser z.B. Hydroxy; C₁-C₄-Alkoxy; gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkylthio; Amino; ein- oder zweifach durch C₁-C₈-Alkyl substituiertes Amino, wobei das Alkyl gegebenenfalls z.B. durch Sulfo, Sulfato, Hydroxy, Carboxy oder Phenyl, insbesondere durch Sulfo oder Hydroxy, weitersubstituiert ist und gegebenenfalls durch einen Rest -O- unterbrochen ist; Cyclohexylamino; Morpholino; N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino oder Phenylamino oder Naphthylamino, wobei das Phenyl oder Naphthyl gegebenenfalls z.B. durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiert ist, bedeuten.

Beispiele für geeignete nicht-faserreaktive Substituenten T sind Amino, Methylamino, Ethylamino, β-Hydroxyäthylamino, N-Methyl-N-β-Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N-β-Hydroxyäthylamino, N,N-Di-β-Hydroxyäthylamino, β-Sulfoäthylamino, Cyclohexylamino, Morpholino, 2-, 3- oder 4-Chlorphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methylphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino, Disulfophenylamino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, 1-Sulfo-2-naphthylamino, 4,8-Disulfo-2-naphthylamino, N-Äthyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Methoxy, Äthoxy, n- oder iso-Propoxy sowie Hydroxy.

Als nicht-faserreaktiver Rest hat T vorzugsweise die Bedeutung C₁-C₄-Alkoxy, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamin, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino.

Besonders bevorzugte nicht-faserreaktive Reste T sind Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N- β -Hydroxyethylamino, N-Methyl-N- β -Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N- β -Hydroxyethylamino, N,N-Di- β -Hydroxyethylamino, β -Sulfoäthylamino, Morpholino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino.

Im Fall der faserreaktiven Reste T der Formeln (4a) und (4b) ist Z bevorzugt β -Chlorethyl. Im Fall der faserreaktiven Reste T der Formeln (4c) und (4d) ist Z bevorzugt Vinyl oder β -Sulfatoethyl.

Steht T für einen faserreaktiven Rest, so ist T vorzugsweise ein Rest der Formel (4c) oder (4d) und insbesondere der Formel (4c).

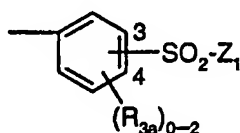
Hal in den faserreaktiven Resten der Formeln (3d), (3e) und (4e) steht bevorzugt für Chlor oder Brom, insbesondere Brom.

Y in dem faserreaktiven Rest der Formel (3f) ist z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Fluor oder Chlor und insbesondere Chlor.

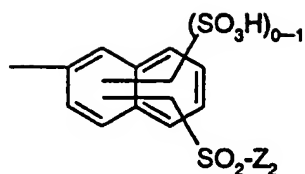
Als Abgangsgruppe U kommt z.B. -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl oder -OSO₂-N(C₁-C₄-Alkyl)₂ in Betracht. Bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ oder -OPO₃H₂, insbesondere -Cl oder -OSO₃H und besonders bevorzugt -OSO₃H.

Beispiele für geeignete Reste Z sind dementsprechend Vinyl, β -Brom- oder β -Chlorethyl, β -Acetoxyethyl, β -Benzoyloxyethyl, β -Phosphatoethyl, β -Sulfatoethyl und β -Thiosulfatoethyl. Z steht bevorzugt für Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl.

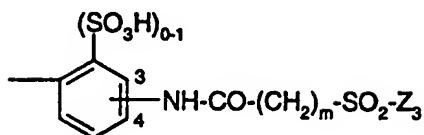
Bevorzugt sind D₁ und D₂ unabhängig voneinander jeweils ein Rest der Formel (2a), (2b), (2c), (2d) oder (2e)



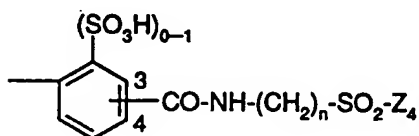
(2a),



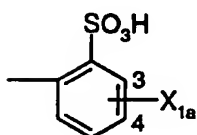
(2b),



(2c),



(2d) oder



(2e),

vorzugsweise der Formel (2a) oder (2e), worin

$(R_{3a})_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy oder Sulfo, steht,

X_{1a} für α,β -Dibrompropionylamino oder α -Bromacryloylamino,

m die Zahl 2 oder 3, insbesondere 3,

n die Zahl 2 oder 3, insbesondere 2, und

Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 unabhängig voneinander Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl bedeuten.

Z_1 und Z_2 sind bevorzugt unabhängig voneinander Vinyl oder β -Sulfatoethyl.

Z_3 ist bevorzugt β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl, insbesondere β -Chlorethyl.

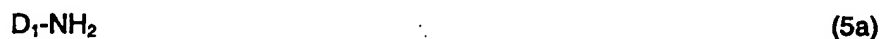
Z_4 ist bevorzugt β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl, insbesondere β -Sulfatoethyl.

Bevorzugt sind Farbstoffe der Formel (1), worin D_1 und D_2 unabhängig voneinander jeweils ein Rest der Formel (2a), (2b), (2c), (2d) oder (2e), vorzugsweise der Formel (2a) oder (2e), und R_1 und R_2 Wasserstoff bedeuten.

Die Reste D_1 und D_2 in den Farbstoffen der Formel (1) sind identisch oder nicht identisch.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass man

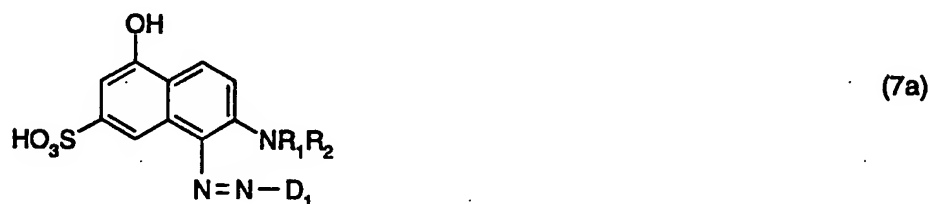
(i) etwa 1 Moläquivalent eines Amins der Formel (5a)



in üblicher Weise diazotiert und mit etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel (6)



zur Verbindung der Formel (7a)



umsetzt; und

(ii) etwa 1 Moläquivalent eines Amins der Formel (5b)



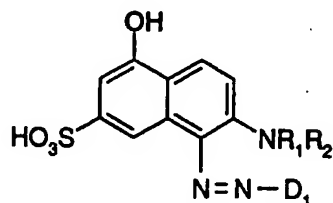
in üblicher Weise diazotiert und mit etwa 1 Moläquivalent der gemäss (i) erhaltenen Verbindung der Formel (7a) zur Verbindung der Formel (1) umgesetzt, worin für D_1 , D_2 , R_1 und R_2 jeweils die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Die Diazotierung der Amine der Formeln (5a) und (5b) erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. mit einem Nitrit, z.B. mit einem Alkalimetallnitrit wie Natriumnitrit, in einem Mineralsauren Medium, z.B. in einem salzsauren Medium, bei Temperaturen von beispielsweise -5 bis 40°C und vorzugsweise bei 0 bis 20°C.

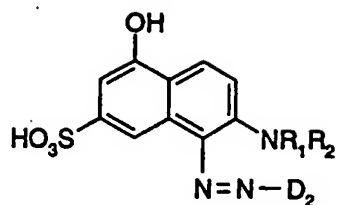
Die Kupplung auf die Kupplungskomponenten der Formeln (6) und (7a) erfolgt in an sich bekannter Weise, bei sauren, neutralen bis schwach alkalischen pH-Werten, z.B. einem pH-Wert von 0 bis 8 und Temperaturen von beispielsweise -5 bis 40°C, vorzugsweise 0 bis 30°C.

Dabei findet die erste Kupplung -(i)- in einem sauren Medium, z.B. einem pH-Wert von 0 bis 4, und die zweite Kupplung -(ii)- bei erhöhten pH-Werten, in einem schwach sauren, neutralen oder schwach alkalischen Medium, z.B. einem pH-Wert von 4 bis 8, statt.

Verfährt man wie zuvor beschrieben, verwendet jedoch in den Verfahrensschritten (i) und (ii) anstelle von jeweils etwa 1 Moläquivalent eines Amins der Formeln (5a) und (5b) jeweils etwa 1 Moläquivalent einer Mischung von mindestens zwei, vorzugsweise zwei, nicht identischen Aminen, z.B. einer 1:1 molaren Mischung der Verbindungen der Formeln (5a) und (5b), so erhält man zunächst, gemäss (i), eine Mischung der Verbindungen der Formeln (7a) und (7b)

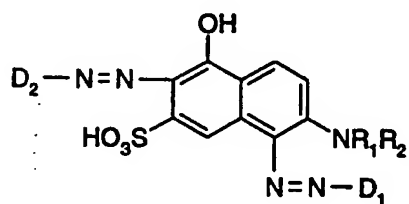


(7a) und

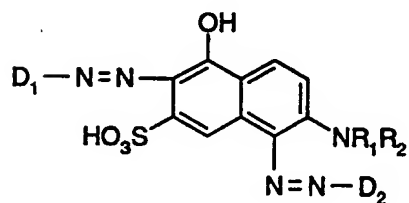


(7b)

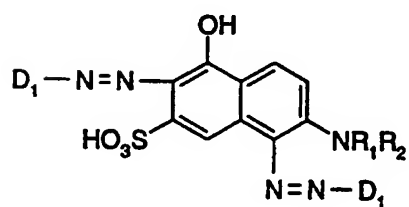
und bei weiterer Umsetzung der Mischung der Verbindungen der Formeln (7a) und (7b),
gemäss (ii), eine Mischung von Farbstoffen der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d)



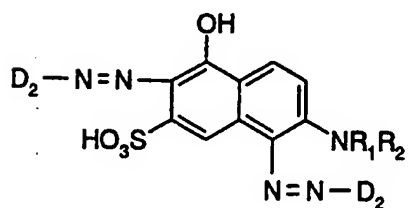
(1a),



(1b),



(1c) und



(1d).

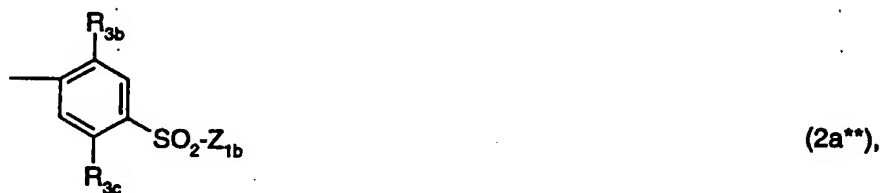
Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen somit Farbstoffmischungen dar, die mindestens einen Farbstoff der Formeln (1a) und (1b) zusammen mit mindestens

einem Farbstoff der Formeln (1c) und (1d), insbesondere jeweils einen Farbstoff der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d), enthalten, worin für D_1 , D_2 , R_1 und R_2 jeweils die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugen gelten und D_1 und D_2 nicht identisch sind.

In den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen bedeuten vorzugsweise D_1 einen Rest der Formel (2a*)



und D_2 einen Rest der Formel (2a**)



worin

R_{3b} und R_{3c} unabhängig voneinander je Wasserstoff, Methyl oder Methoxy, insbesondere Wasserstoff, und

Z_{1a} und Z_{1b} unabhängig voneinander je Vinyl oder β -Sulfatoethyl, insbesondere β -Sulfatoethyl, sind, und

R_1 und R_2 Wasserstoff.

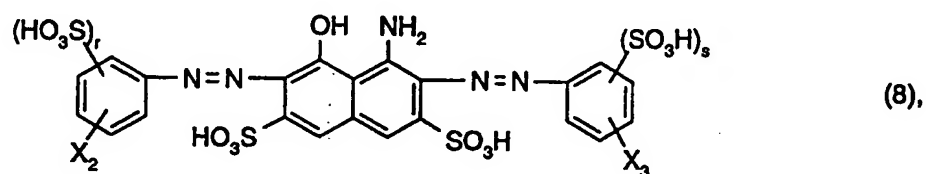
Das Verhältnis der Farbstoffe der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) in der Mischung kann in weiten Bereichen variieren und hängt dabei vom Verhältnis der jeweils gemäss (i) und (ii) eingesetzten Amine D_1 -NH₂ und D_2 -NH₂ ab.

Die obigen Farbstoffmischungen enthalten z.B. 5 bis 95 Gew.%, insbesondere 10 bis 90 Gew.% und vorzugsweise 20 bis 80 Gew.% eines Farbstoffs der Formel (1a) und/oder (1b),

bezogen auf die Gesamtmenge der Farbstoffe der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) in der Mischung.

Die Verbindungen der Formeln (5a), (5b) und (6) sind bekannt oder können in an sich bekannter Weise erhalten werden.

Einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen weiterhin Farbstoffmischungen dar, die mindestens einen Farbstoff der Formel (1) zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formel (8)



enthalten, worin

r und s unabhängig voneinander je die Zahl 0 oder 1 und

X₂ und X₃ unabhängig voneinander je einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c) oder (3d)

- | | |
|---|-----------|
| -SO ₂ -Z | (3a), |
| -CONH-(CH ₂) _n -SO ₂ -Z | (3b), |
| -NH-CO-CH(Hal)-CH ₂ -Hal | (3c) oder |
| -NH-CO-C(Hal)=CH ₂ | (3d) |

bedeuten, und

n die Zahl 2, 3 oder 4 ist,

Hal Halogen und

Z Vinyl oder einen Rest -CH₂-CH₂-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist.

Für n, Hal und U gelten jeweils die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzungen.

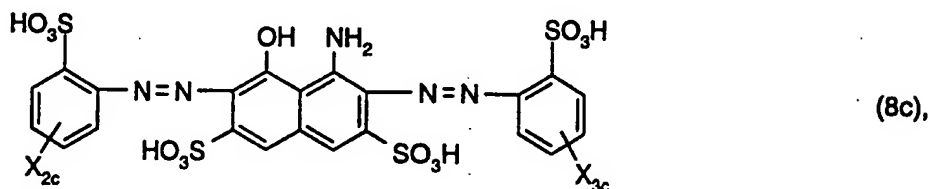
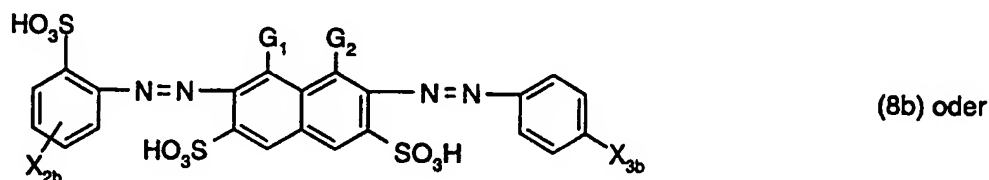
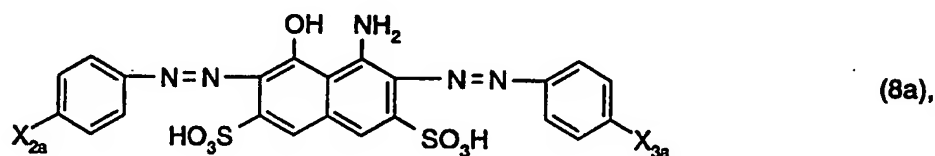
Die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) und (8) enthalten Sulfogruppen, welche jeweils entweder in Form der freien Sulfosäure oder vorzugsweise als deren Salz, z.B. als

Natrium-, Lithium-, Kalium-, Ammoniumsalz oder als Salz eines organischen Amins, z.B. als Triethanolammoniumsalz, vorliegen.

Die Reaktivfarbstoffe der Formeln (1) und (8) und somit auch die Farbstoffgemische können weitere Zusätze, z.B. Kochsalz oder Dextrin, enthalten.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen anstelle des Farbstoffs der Formel (1) die zuvor genannten Mischungen aus mindestens einem Farbstoff der Formeln (1a) und (1b) zusammen mit mindestens einer Farbstoff der Formeln (1c) und (1d), insbesondere jeweils eine Verbindung der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d), wobei für die Reste D_1 , D_2 , R_1 und R_2 in den Verbindungen der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzungen gelten

Der Farbstoff der Formel (8) in der erfindungsgemässen Farbstoffmischung ist vorzugsweise ein Farbstoff der Formel (8a), (8b) oder (8c)



insbesondere der Formel (8a), worin
einer der Substituenten G_1 und G_2 Amino und der andere Hydroxy bedeutet,
 X_{2a} , X_{3a} und X_{3b} unabhängig voneinander β -Sulfatoethylsulfonyl oder Vinylsulfonyl und

X_{2b} , X_{2c} und X_{3c} unabhängig voneinander α,β -Dibrompropionylamino oder α -Bromacryloylamino sind.

Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen jeweils eine Verbindung der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) zusammen mit einem Farbstoff der Formel (8a).

Der Farbstoff der Formel (1) bzw. die Farbstoffe der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) liegen in dem erfindungsgemässen Farbstoffgemisch zu dem Farbstoff der Formel (8) z.B. im Gewichtsverhältnis von 1:99 bis 99:1, vorzugsweise 5:95 bis 95:5 und besonders bevorzugt 10:90 bis 90:10, vor.

Die erfindungsgemässen Farbstoffgemische können z.B. durch Mischung der Einzelfarbstoffe hergestellt werden. Dieser Mischprozess erfolgt z.B. in geeigneten Mühlen, z.B. Kugel- oder Stiftmühlen, sowie in Knetern oder Mixern.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen können neben den oben genannten Reaktivfarbstoffen weitere Farbstoffe, insbesondere weitere Reaktivfarbstoffe zur Nuancierung, enthalten.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe und Farbstoffmischungen sind faserreaktiv, d.h. sie vermögen mit den Hydroxylgruppen der Cellulose oder mit den reaktiven Zentren von natürlichen und synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren.

Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe sowie die erfindungsgemässen Mischungen von Reaktivfarbstoffen eignen sich zum Färben und Bedrucken der verschiedensten Materialien, insbesondere hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien. Beispiele sind Seide, Leder, Wolle, Polyamidfasern und Polyurethane sowie insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien aller Art. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürliche Cellulosefaser, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Die erfindungsgemässen Farbstoffe und Farbstoffmischungen sind auch zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben

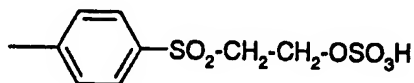
enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe und Farbstoffmischungen lassen sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Farbstofflösungen und -druckpasten. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch zum Färben nach dem Foulardverfahren, können bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern bei Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Die Fixiergrade sind hoch, und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d.h. der Seifverlust sehr gering ist. Die erfindungsgemässen Farbstoffe und Farbstoffmischungen eignen sich auch zum Druck, vor allem auf Baumwolle, ebenso aber auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z.B. von Wolle, Seide oder Wolle enthaltenden Mischgeweben.

Die mit den erfindungsgemässen Farbstoffen und Farbstoffmischungen hergestellten Färbungen und Drucke auf Cellulosefasermaterialien besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweissechtheiten, sowie eine gute Plissierechtheit, Bügelechteit, Reibechtheit und insbesondere Chlorechtheit.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, und Prozentangaben beziehen sich auf Gew.-%, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

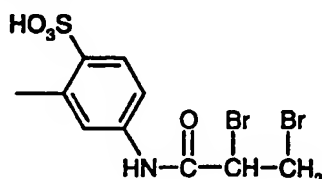
Beispiel 1: 28,1 Teile eines Amins der Formel $D_{10}-NH_2$, worin D_{10} einen Rest der Formel



bedeutet, werden in 200 Teile Wasser eingetragen und gut verrührt. Bei ca. 10 bis 20°C gibt man zu der erhaltenen Suspension 17 Teile konz. Salzsäure, kühlt auf 0 bis 5°C und tropft langsam 6,9 Teile Natriumnitrit, gelöst in 25 Teilen Wasser, zu. Nachdem die Umsetzung

des Amins zur entsprechenden Diazoverbindung komplett ist, wird das überschüssige Nitrit durch Zugabe von Sulfaminsäure zerstört.

Beispiel 2: 36,2 Teile eines Amins der Formel $D_{11}\text{-NH}_2$, worin D_{11} einen Rest der Formel

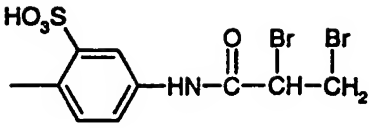
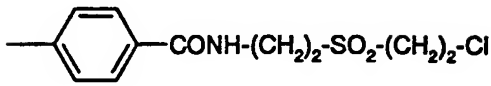
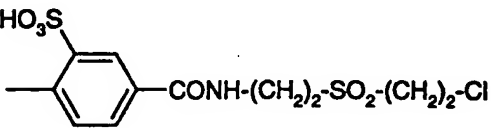
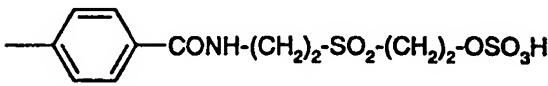
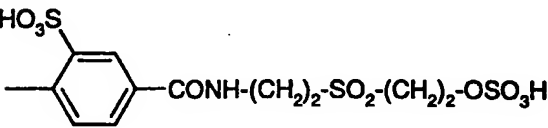
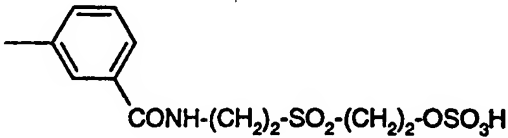
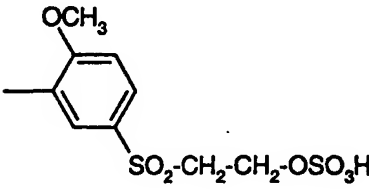
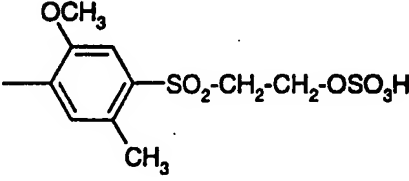


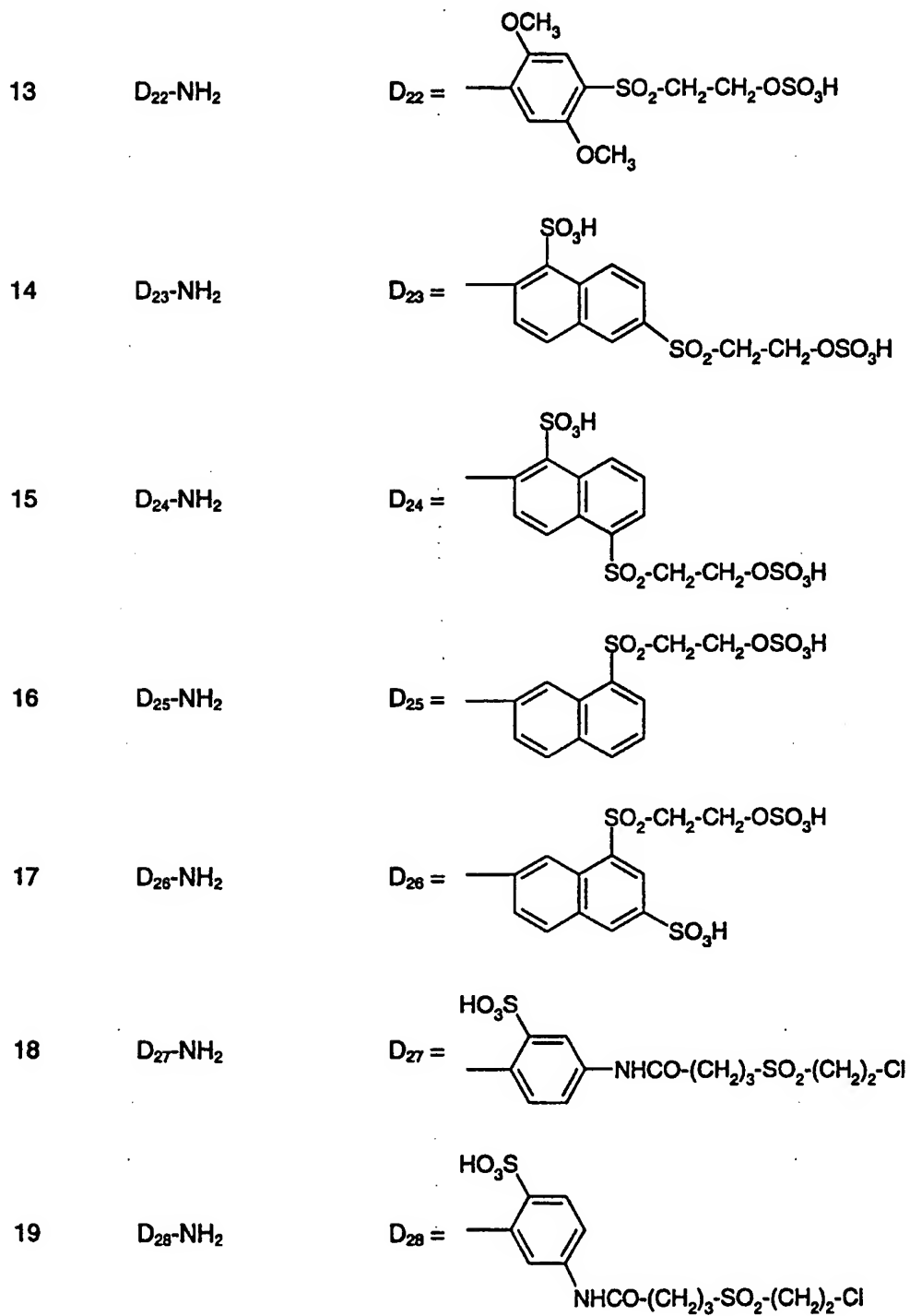
bedeutet, werden in 400 Teile Wasser eingetragen und gut verrührt. Bei ca. 10 bis 20°C gibt man zu der erhaltenen Suspension 29 Teile konz. Salzsäure, kühlt auf 0 bis 5°C und tropft langsam 6,2 Teile Natriumnitrit, gelöst in 22,5 Teilen Wasser, zu. Nachdem die Umsetzung des Amins zur entsprechenden Diazoverbindung komplett ist, wird das überschüssige Nitrit durch Zugabe von Sulfaminsäure zerstört.

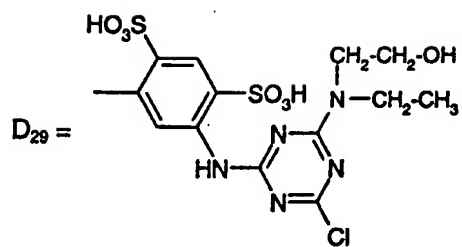
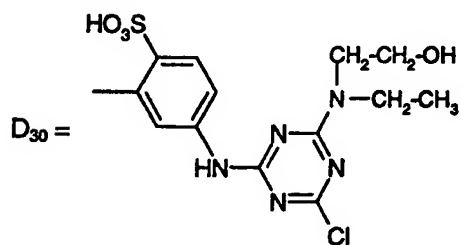
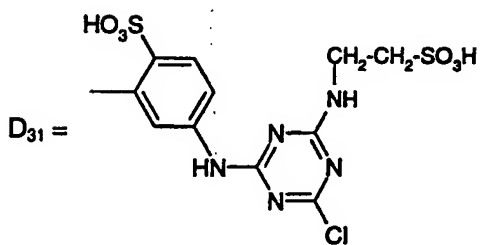
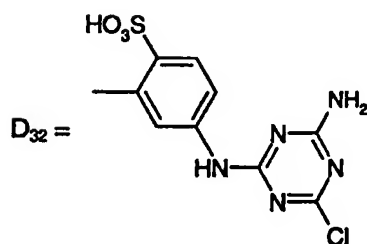
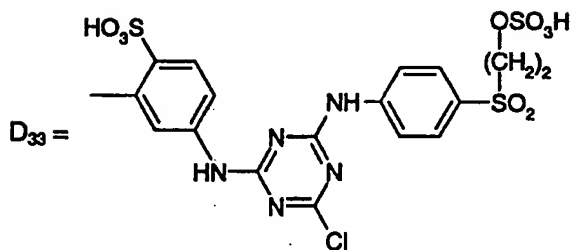
Beispiele 3 bis 17: Analog der in den Beispielen 1 oder 2 beschriebenen Vorgehensweise lassen sich die Diazoverbindungen der in Tabelle 1 genannten Amine herstellen, wenn man anstelle der in den Beispielen 1 oder 2 genannten Amine der Formel $D_{10}\text{-NH}_2$ oder $D_{11}\text{-NH}_2$ eine äquimolare Menge der in der Tabelle 1 genannten Amine der Formel $D_{xy}\text{-NH}_2$ verwendet.

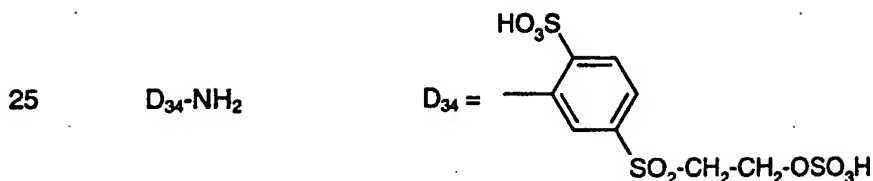
Tabelle 1:

Bsp.	Amin $D_{xy}\text{-NH}_2$	D_{xy}
3	$D_{12}\text{-NH}_2$	$D_{12} = $
4	$D_{13}\text{-NH}_2$	$D_{13} = $

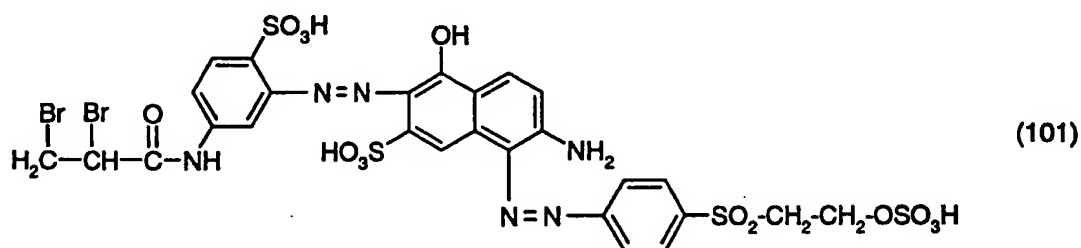
- 5 $D_{14}\text{-NH}_2$ $D_{14} =$ 
- 6 $D_{15}\text{-NH}_2$ $D_{15} =$ 
- 7 $D_{16}\text{-NH}_2$ $D_{16} =$ 
- 8 $D_{17}\text{-NH}_2$ $D_{17} =$ 
- 9 $D_{18}\text{-NH}_2$ $D_{18} =$ 
- 10 $D_{19}\text{-NH}_2$ $D_{19} =$ 
- 11 $D_{20}\text{-NH}_2$ $D_{20} =$ 
- 12 $D_{21}\text{-NH}_2$ $D_{21} =$ 



20 $D_{29}\text{-NH}_2$ 21 $D_{30}\text{-NH}_2$ 22 $D_{31}\text{-NH}_2$ 23 $D_{32}\text{-NH}_2$ 24 $D_{33}\text{-NH}_2$ 

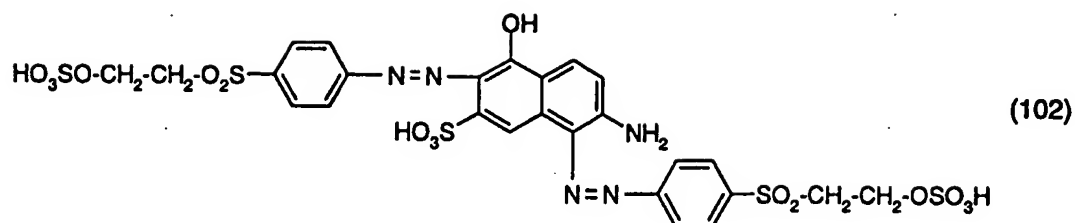


Beispiel 26: Zur gemäss Beispiel 1 erhaltenen sauren Suspension der Diazoverbindung wird eine Lösung von 21,5 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure in 250 Teilen Wasser (pH 7) bei 0 bis 5°C zugetropft. Man lässt anschliessend auf Raumtemperatur erwärmen und rührt ca. 5 h bis zur vollständigen Kupplung (1. Kupplung). Danach wird das Reaktionsgemisch auf 5 bis 10°C gekühlt, der pH-Wert mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung auf ca. 4,5 erhöht und die gemäss Beispiel 2 erhaltene Suspension der Diazoverbindung langsam zugetropft, wobei der pH-Wert während des Zutropfens durch Zugabe einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung bei ca. 4,5 und die Temperatur bei ca. 5°C gehalten wird. Nach dem Zutropfen wird der pH-Wert auf 6 gestellt (2. Kupplung). Nach beendeter Kupplung wird die Farbstofflösung dialytisch von Salz befreit und im Vakuum eingedampft. Man erhält eine Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel (101)



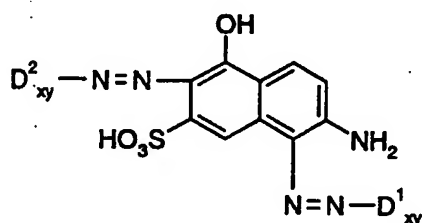
entspricht, welche Cellulose in scharlachrotem Farbton mit guten Allgemeinechtheiten färbt.

Beispiele 27: Verfährt man analog der in Beispiel 26 beschriebenen Vorgehensweise, verwendet jedoch für die zweite Kupplung anstelle des diazotierten Amins gemäss Beispiel 2 eine äquimolare Menge des diazotierten Amins gemäss Beispiel 1, so erhält man eine Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel (102)



entspricht, welche Cellulose in scharlachrotem Farbton mit guten Allgemeinechtheiten färbt.

Beispiele 28 bis 86: Analog der in den Beispielen 26 oder 27 beschriebenen Vorgehensweise lassen sich aus den in den Beispielen 1 bis 25 beschriebenen Diazoverbindungen die Farbstoffe der folgenden allgemeinen Formel



herstellen, worin D^1_{xy} und D^2_{xy} jeweils den in Tabelle 2 aufgeführten Resten entsprechen und diesen Resten die in Tabelle 1 genannten Bedeutungen zukommen. Die Farbstoffe färben Cellulose in den in Tabelle 2 angegebenen Farbtönen mit guten Allgemeinechtheiten.

Tabelle 2:

Bsp.	D^1_{xy} 1. Kupplung	D^2_{xy} 2. Kupplung	Farbton
28	D ₁₁	D ₁₁	scharlachrot
29	D ₁₂	D ₁₂	scharlachrot
30	D ₁₃	D ₁₃	scharlachrot
31	D ₁₄	D ₁₄	scharlachrot
32	D ₁₅	D ₁₅	scharlachrot

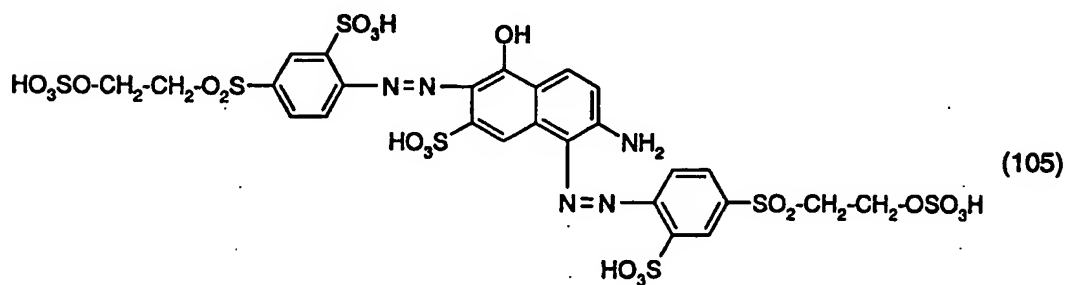
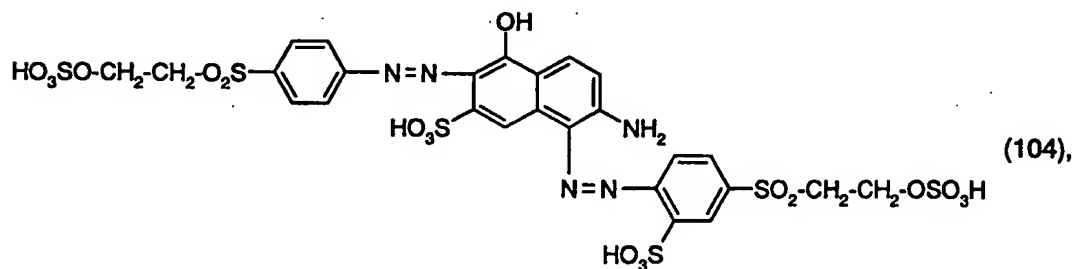
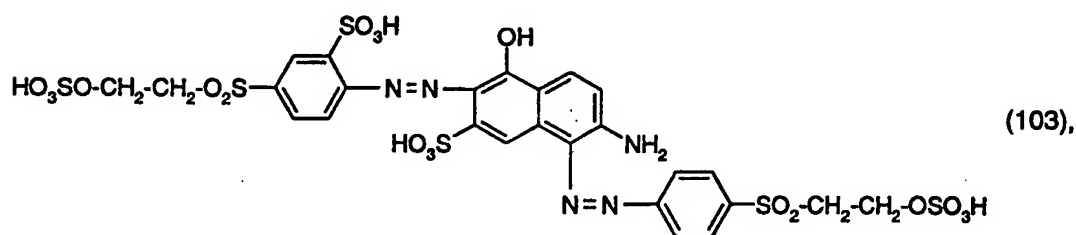
33	D ₁₈	D ₁₆	scharlachrot
34	D ₁₇	D ₁₇	scharlachrot
35	D ₁₈	D ₁₈	scharlachrot
36	D ₁₉	D ₁₉	scharlachrot
37	D ₂₀	D ₂₀	scharlachrot
38	D ₂₁	D ₂₁	scharlachrot
39	D ₂₂	D ₂₂	scharlachrot
40	D ₂₃	D ₂₃	scharlachrot
41	D ₂₄	D ₂₄	scharlachrot
42	D ₂₅	D ₂₅	scharlachrot
43	D ₂₆	D ₂₆	scharlachrot
44	D ₁₀	D ₁₂	scharlachrot
45	D ₁₂	D ₁₀	scharlachrot
46	D ₁₀	D ₁₃	scharlachrot
47	D ₁₃	D ₁₀	scharlachrot
48	D ₁₀	D ₂₀	scharlachrot
49	D ₁₃	D ₂₁	scharlachrot
50	D ₂₁	D ₁₃	scharlachrot
51	D ₁₀	D ₁₄	scharlachrot
52	D ₁₀	D ₁₅	scharlachrot
53	D ₁₀	D ₁₆	scharlachrot
54	D ₁₀	D ₁₇	scharlachrot
55	D ₁₀	D ₁₈	scharlachrot
56	D ₁₀	D ₁₉	scharlachrot
57	D ₁₀	D ₂₁	scharlachrot
58	D ₁₀	D ₂₂	scharlachrot
59	D ₁₀	D ₂₃	scharlachrot
60	D ₁₀	D ₂₄	scharlachrot
61	D ₁₀	D ₂₅	scharlachrot
62	D ₁₀	D ₂₆	scharlachrot
63	D ₁₃	D ₂₀	scharlachrot
64	D ₁₃	D ₂₂	scharlachrot
65	D ₁₄	D ₁₁	scharlachrot
66	D ₂₉	D ₃₂	scharlachrot

67	D ₂₉	D ₃₀	scharlachrot
68	D ₂₉	D ₁₀	scharlachrot
69	D ₂₉	D ₃₁	scharlachrot
70	D ₃₃	D ₃₃	scharlachrot
71	D ₂₈	D ₂₈	scharlachrot
72	D ₂₈	D ₂₇	scharlachrot
73	D ₁₀	D ₂₉	scharlachrot
74	D ₁₀	D ₃₁	scharlachrot
75	D ₁₁	D ₃₁	scharlachrot
76	D ₃₁	D ₁₁	scharlachrot
77	D ₃₃	D ₁₁	scharlachrot
78	D ₃₄	D ₃₄	scharlachrot
79	D ₂₁	D ₃₄	scharlachrot
80	D ₃₄	D ₂₁	scharlachrot
81	D ₃₄	D ₁₀	scharlachrot
82	D ₁₀	D ₃₄	scharlachrot
83	D ₃₁	D ₃₁	scharlachrot
84	D ₁₀	D ₃₃	scharlachrot
85	D ₁₃	D ₃₂	scharlachrot
86	D ₁₉	D ₂₁	scharlachrot

Beispiel 87: Eine Mischung aus 14,1 Teilen eines Amins der Formel D₁₀-NH₂ und 18,1 Teilen eines Amins der Formel D₁₃-NH₂, worin D₁₀ und D₁₃ jeweils die in Beispiel 1 und Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen haben, werden in 200 Teile Wasser eingetragen und gut verrührt. Bei ca. 10 bis 20°C gibt man zu der erhaltenen Suspension 17 Teile konz. Salzsäure, kühlt auf 0 bis 5°C und tropft langsam 6,9 Teile Natriumnitrit, gelöst in 25 Teilen Wasser, zu. Nachdem die Umsetzung der Amine zu den entsprechenden Diazoverbindungen komplett ist, wird das überschüssige Nitrit durch Zugabe von Sulfaminsäure zerstört.

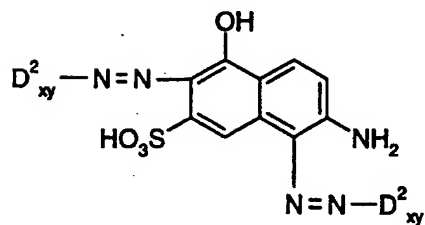
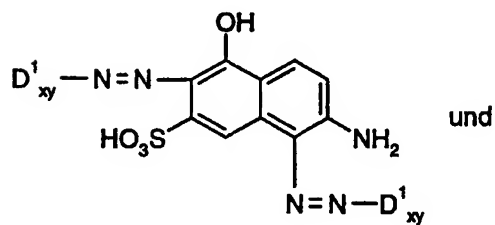
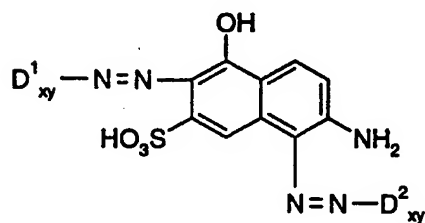
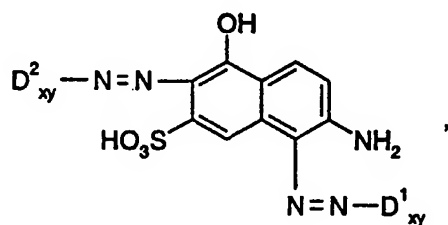
Beispiel 88: Zur gemäss Beispiel 87 erhaltenen sauren Suspension der Diazoverbindungen wird eine Lösung von 21,5 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure in 250 Teilen Wasser (pH 7) bei 0 bis 5°C zugetropft. Man lässt anschliessend auf Raumtemperatur erwärmen und rührt ca. 5 h bis zur vollständigen Kupplung. Danach wird das Reaktionsgemisch auf 5 bis

10°C gekühlt, der pH-Wert mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung auf ca. 4,5 erhöht und abermals die gemäss Beispiel 87 erhaltene Suspension der Diazoverbindungen langsam zugetropft, wobei der pH-Wert während des Zutropfens durch Zugabe einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung bei ca. 4,5 und die Temperatur bei ca. 5°C gehalten wird. Nach dem Zutropfen wird der pH-Wert auf 6 gestellt. Nach beendeter Kupplung wird die Farbstofflösung dialytisch von Salz befreit und im Vakuum eingedampft. Man erhält eine Mischung von Verbindungen, die in Form der freien Säure den Formeln (103), (104), (105)



und (102) entsprechen, welche Cellulose in scharlachrotem Farbton mit guten Allgemeinechtheiten färben.

Beispiele 89 bis 123: Analog der in Beispiel 87 beschriebenen Vorgehensweise lassen sich aus den 1:1 molaren Mischungen aus jeweils zwei verschiedenen Aminen der Formeln $D^1_{xy}\text{-NH}_2$ und $D^2_{xy}\text{-NH}_2$ die entsprechenden Diazoverbindungen herstellen und aus diesen Diazoverbindungen analog der in Beispiel 88 beschriebenen Vorgehensweise Mischungen von Farbstoffen der folgenden allgemeinen Formeln



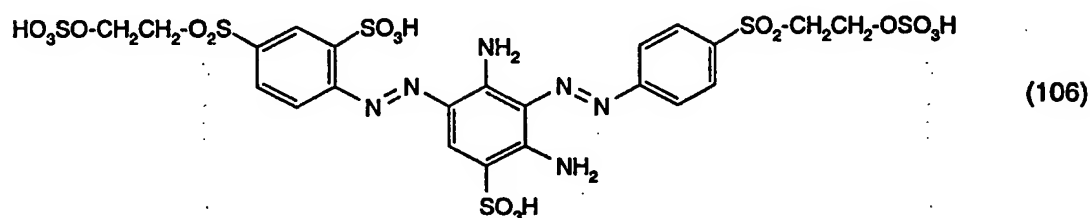
erhalten, worin D^1_{xy} und D^2_{xy} jeweils den in Tabelle 3 aufgeführten Resten entsprechen und diesen Resten die in Tabelle 1 genannten Bedeutungen zukommen. Die Farbstoffe färben Cellulose in den in Tabelle 3 angegebenen Farbtönen mit guten Allgemeinechtheiten.

Tabelle 3:

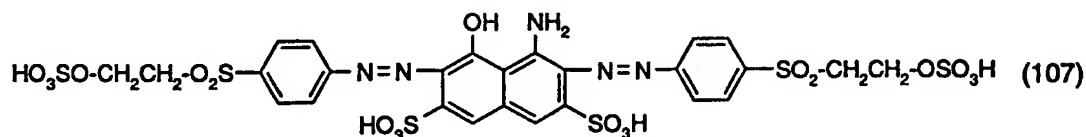
Bsp.	D^1_{xy}	D^2_{xy}	Farbton
89	D_{10}	D_{12}	scharlachrot
90	D_{10}	D_{14}	scharlachrot
91	D_{10}	D_{15}	scharlachrot
92	D_{10}	D_{16}	scharlachrot
93	D_{10}	D_{17}	scharlachrot
94	D_{10}	D_{18}	scharlachrot
95	D_{10}	D_{19}	scharlachrot
96	D_{10}	D_{20}	scharlachrot
97	D_{10}	D_{21}	scharlachrot
98	D_{10}	D_{22}	scharlachrot
99	D_{10}	D_{23}	scharlachrot
100	D_{10}	D_{24}	scharlachrot
101	D_{10}	D_{25}	scharlachrot
102	D_{10}	D_{26}	scharlachrot
103	D_{11}	D_{12}	scharlachrot
104	D_{11}	D_{13}	scharlachrot
105	D_{11}	D_{14}	scharlachrot
106	D_{11}	D_{19}	scharlachrot
107	D_{11}	D_{20}	scharlachrot
108	D_{12}	D_{13}	scharlachrot
109	D_{12}	D_{23}	scharlachrot
110	D_{13}	D_{14}	scharlachrot
111	D_{13}	D_{19}	scharlachrot
112	D_{13}	D_{20}	scharlachrot
113	D_{13}	D_{21}	scharlachrot
114	D_{13}	D_{22}	scharlachrot
115	D_{14}	D_{17}	scharlachrot
116	D_{14}	D_{18}	scharlachrot
117	D_{14}	D_{19}	scharlachrot

118	D ₁₄	D ₂₀	scharlachrot
119	D ₁₄	D ₂₁	scharlachrot
120	D ₁₄	D ₂₃	scharlachrot
121	D ₁₄	D ₂₄	scharlachrot
122	D ₁₇	D ₁₉	scharlachrot
123	D ₁₈	D ₁₉	scharlachrot

Färbebeispiel 124: In ein Färbebad, welches 0,75 Teile der Farbstoffmischung gemäss Beispiel 88, 0,75 Teile des Farbstoffs der Formel (106)



und 3,5 Teile des Farbstoffs der Formel (107)



und 30 Teile Natriumchlorid in 1000 Teilen Wasser enthält, geht man bei einer Temperatur von 30°C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Die Temperatur des Färbebades wird innerhalb von 30 Minuten auf 90°C erhöht und weitere 45 Minuten gehalten. Anschliessend wird die Temperatur innerhalb von ca. 15 Minuten auf 70°C gesenkt, es werden 15 Teile kalziniertes Soda zugegeben, und die Temperatur des Färbebades wird weitere 45 Minuten bei 70°C gehalten. Danach wird das gefärbte Gewebe in üblicher Weise gespült und getrocknet. Man erhält ein schwarz gefärbtes Baumwollgewebe mit guten Allgemeinechtheiten.

Färbvorschrift I: 2 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Farbstoffes werden in 400 Teilen Wasser gelöst; dazu gibt man 1500 Teile einer Lösung, die pro Liter 53 g

Natriumchlorid enthält. In dieses Färbebad geht man bei 40°C mit 100 Teilen Baumwollgewebe ein. Nach 45 Minuten werden 100 Teile einer Lösung, die pro Liter 16 g Natriumhydroxyd und 20 g kalziniertes Soda enthält, zugegeben. Die Temperatur des Färbebades wird weitere 45 Minuten bei 40°C gehalten. Danach wird die gefärbte Ware gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbevorschrift II: 2 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden in 400 Teilen Wasser gelöst; dazu gibt man 1500 Teile einer Lösung die pro Liter 53 g Natriumchlorid enthält. In dieses Färbebad geht man bei 35°C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Nach 20 Minuten werden 100 Teile einer Lösung, die pro Liter 16 g Natriumhydroxyd und 20 g kalziniertes Soda enthält, zugegeben. Die Temperatur des Färbebades wird weitere 15 Minuten bei 35°C gehalten. Danach wird die Temperatur innerhalb von 20 Minuten auf 60°C erhöht. Die Temperatur wird weitere 35 Minuten bei 60°C gehalten. Danach wird gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbevorschrift III: 8 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden in 400 Teilen Wasser gelöst; dazu gibt man 1400 Teile einer Lösung, die pro Liter 100 g Natriumsulfat enthält. In dieses Färbebad geht man bei 25°C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Nach 10 Minuten werden 200 Teile einer Lösung, die pro Liter 150 g Trinatriumphosphat enthält, zugegeben. Danach wird die Temperatur des Färbebades innerhalb von 10 Minuten auf 60°C erhöht. Die Temperatur wird weitere 90 Minuten auf 60°C gehalten. Danach wird gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbevorschrift IV: 4 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden in 50 Teilen Wasser gelöst. Dazu gibt man 50 Teile einer Lösung, die pro Liter 5 g Natriumhydroxyd und 20 g kalziniertes Soda enthält. Mit der erhaltenen Lösung wird ein Baumwollgewebe foulardiert, so dass es um 70% seines Gewichts zunimmt, und dann auf eine Kaule aufgewickelt. Das Baumwollgewebe wird so während 3 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Danach wird die gefärbte Ware gespült, während einer

Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbevorschrift V: 6 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden in 50 Teilen Wasser gelöst. Dazu gibt man 50 Teile einer Lösung, die pro Liter 16 g Natriumhydroxyd und 0,04 Liter Wasserglas (38°bé) enthält. Mit der erhaltenen Lösung wird ein Baumwollgewebe foulardiert, so dass es um 70% seines Gewichts zunimmt, und dann auf eine Kaule aufgewickelt. Das Baumwollgewebe wird so während 10 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Danach wird die gefärbte Ware gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbevorschrift VI: 2 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden unter Zusatz von 0,5 Teilen m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium in 100 Teilen Wasser gelöst. Mit der erhaltenen Lösung wird ein Baumwollgewebe imprägniert, so dass es um 75% seines Gewichts zunimmt, und dann getrocknet. Dann imprägniert man das Gewebe mit einer 20°C warmen Lösung, die pro Liter 4 g Natriumhydroxyd und 300 g Natriumchlorid enthält, quetscht auf 75% Gewichtszunahme ab, dämpft die Färbung während 30 Sekunden bei 100 bis 102°C, spült, seift während einer Viertelstunde in einer 0,3%igen kochenden Lösung eines nichtionogenen Waschmittels, spült und trocknet.

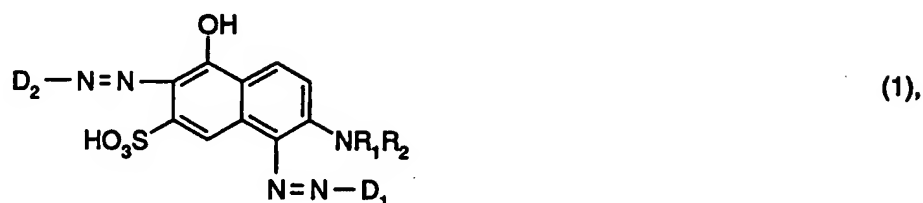
Druckvorschrift I: 3 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden unter schnellem Rühren in 100 Teile einer Stammverdickung, enthaltend 50 Teile 5%ige Natriumalginatverdickung, 27,8 Teile Wasser, 20 Teile Harnstoff, 1 Teil m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium sowie 1,2 Teile Natriumhydrogencarbonat, eingestreut. Mit der so erhaltenen Druckpaste bedruckt man ein Baumwollgewebe, trocknet und dämpft den erhaltenen bedruckten Stoff 2 Minuten bei 102°C in gesättigtem Dampf. Das bedruckte Gewebe wird dann gespült, gegebenenfalls kochend geseift und nochmals gespült, und anschliessend getrocknet.

Druckvorschrift II: 5 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden unter schnellem Rühren in 100 Teile einer Stammverdickung, enthaltend 50 Teile 5%ige Natriumalginatverdickung, 36,5 Teile Wasser, 10 Teile Harnstoff, 1 Teil m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium sowie 2,5 Teile Natriumhydrogencarbonat, eingestreut. Mit der so erhaltenen

Druckpaste, deren Stabilität den technischen Anforderungen entspricht, bedruckt man ein Baumwollgewebe, trocknet und dämpft den erhaltenen bedruckten Stoff 8 Minuten bei 102°C in gesättigtem Dampf. Das bedruckte Gewebe wird dann gespült, gegebenenfalls kochend geseift und nochmals gespült, und anschliessend getrocknet.

Patentansprüche

1. Farbstoffe der Formel (1)



worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten, und

D₁ und D₂ unabhängig voneinander je für einen Rest der Formel (2)



stehen, worin

(R₃)₀₋₃ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Nitro oder Sulfo steht und

X₁ einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f)

- SO₂-Z (3a),
- NH-CO-(CH₂)_m-SO₂-Z (3b),
- CONH-(CH₂)_n-SO₂-Z (3c),
- NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal (3d),
- NH-CO-C(Hal)=CH₂ (3e) oder



bedeutet, worin

Y Halogen, T unabhängig die Bedeutung von Y hat, für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d) oder (4e)



steht, worin

Z Vinyl oder einen Rest $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-U}$ bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist,

Z' für eine Gruppe $\text{-CH(Hal)-CH}_2\text{-Hal}$ oder -C(Hal)=CH_2 steht,

m und n unabhängig voneinander die Zahl 2, 3 oder 4 sind, und

Hal Halogen ist.

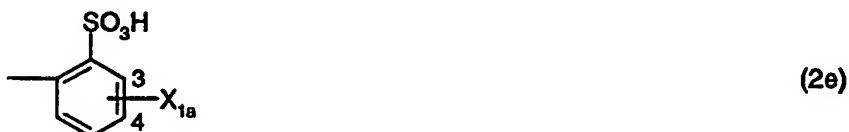
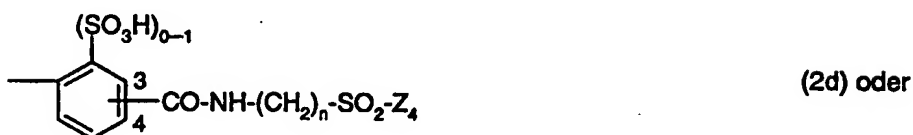
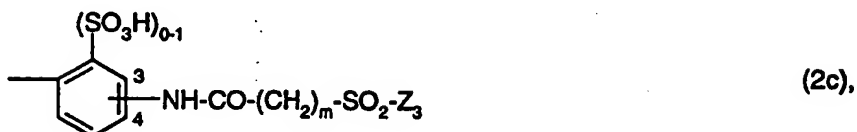
2. Farbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 Wasserstoff bedeuten.

3. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass U -Cl , -Br , -F , $\text{-OSO}_3\text{H}$, $\text{-SSO}_3\text{H}$, -OCO-CH_3 , $\text{-OPO}_3\text{H}_2$, $\text{-OCO-C}_6\text{H}_5$, $\text{-OSO}_2\text{-C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder $\text{-OSO}_2\text{-N(C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl)}_2$ ist.

4. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass U -Cl oder $\text{-OSO}_3\text{H}$, insbesondere $\text{-OSO}_3\text{H}$, ist.

5. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass

D₁ und D₂ unabhängig voneinander jeweils ein Rest der Formel (2a), (2b), (2c), (2d) oder (2e)



sind, worin

(R_{3a})₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Sulfo steht,

X_{1a} für α,β-Dibrompropionylamino oder α-Bromacryloylamino,

m und n unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3 sind, und

Z₁, Z₂, Z₃ und Z₄ unabhängig voneinander Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl bedeuten.

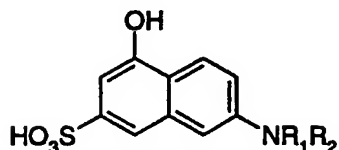
6. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

(i) etwa 1 Moläquivalent eines Amins der Formel (5a)



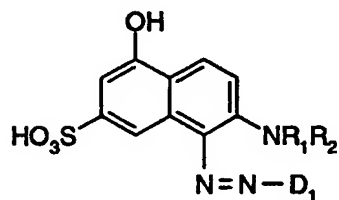
(5a)

in üblicher Weise diazotiert und mit etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel (6)



(6)

zur Verbindung der Formel (7a)



(7a)

umsetzt; und

(ii) etwa 1 Moläquivalent eines Amins der Formel (5b)

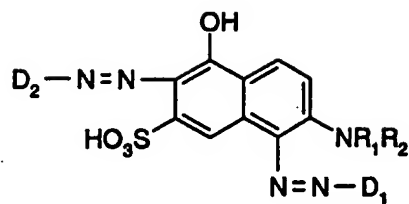


(5b)

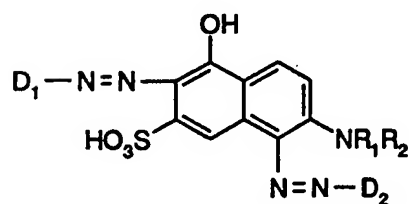
in üblicher Weise diazotiert und mit etwa 1 Moläquivalent der gemäss (i) erhaltenen Verbindung der Formel (7a) zur Verbindung der Formel (1) umgesetzt, worin für D_1 , D_2 , R_1 und R_2 jeweils die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen gelten.

7. Farbstoffmischungen dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei oder mehrere Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 enthalten.

8. Farbstoffmischungen gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung der Formeln (1a) und (1b)

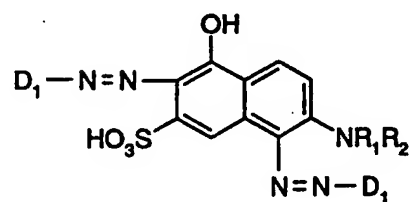


(1a) und

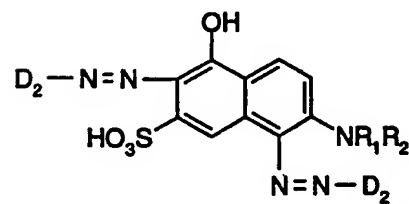


(1b)

zusammen mit mindestens einer Verbindung der Formeln (1c) und (1d)



(1c) und

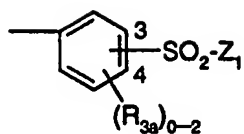


(1d)

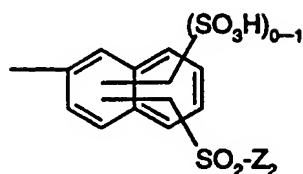
enthalten, worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl sind, und

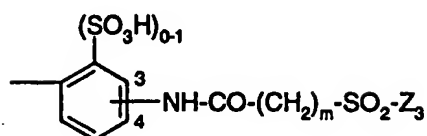
D_1 und D_2 nicht identisch sind und unabhängig voneinander jeweils einen Rest der Formel (2a), (2b), (2c), (2d) oder (2e)



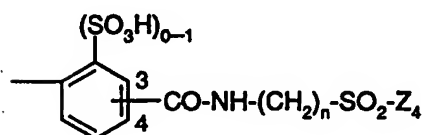
(2a),



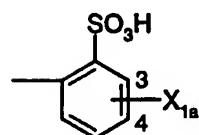
(2b),



(2c),



(2d) oder



(2e)

bedeuten, worin

$(R_{3a})_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Sulfo steht,

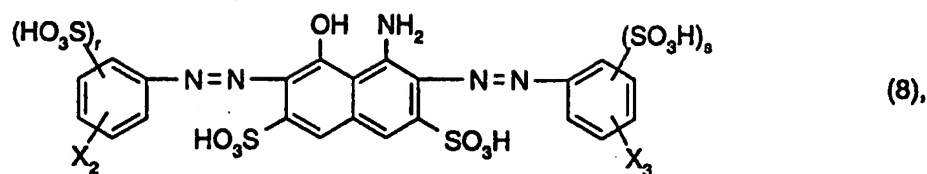
X_{1a} für α,β -Dibrompropionylamino oder α -Bromacryloylamino,

m und n unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3 sind und

Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 unabhängig voneinander Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl, bedeuten.

9. Farbstoffmischung dadurch gekennzeichnet, dass sie

mindestens einen Farbstoff der Formel (1) gemäss Anspruch 1 zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formel (8)



enthalten, worin

r und s unabhängig voneinander je die Zahl 0 oder 1 und

X₂ und X₃ unabhängig voneinander je einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c) oder (3d)

- | | |
|---|-----------|
| -SO ₂ -Z | (3a), |
| -CONH-(CH ₂) _n -SO ₂ -Z | (3b), |
| -NH-CO-CH(Hal)-CH ₂ -Hal | (3c) oder |
| -NH-CO-C(Hal)=CH ₂ | (3d) |

bedeuten, und

n die Zahl 2, 3 oder 4 ist,

Hal Halogen und

Z Vinyl oder einen Rest -CH₂-CH₂-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist.

10. Verwendung von Verbindungen der Formel (1) als faserreaktive Farbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.

11. Verwendung gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man cellulosehaltige Fasermaterialien, insbesondere baumwollhaltige Fasermaterialien, färbt oder bedruckt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Februar 2000 (10.02.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

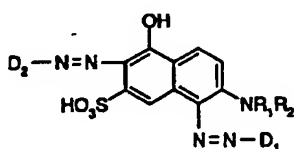
WO 00/06652 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09B 62/475, 62/513, 62/09, 62/01, 62/453, 67/22
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05020
- (22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juli 1999 (15.07.1999)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
98810722.3 27. Juli 1998 (27.07.1998) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TZIKAS, Athanassios [CH/CH]; Unt. Rütshetenweg 36, CH-4133 Pratteln (CH). KLIER, Herbert [DE/DE]; Bahnhofstrasse 32/1, D-79588 Efringen-Kirchen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches

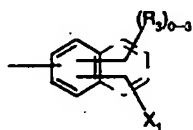
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: REACTIVE COLORANTS, MIXTURES OF REACTIVE COLORANTS AND PRODUCTION AND USE THEREOF

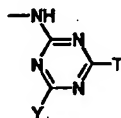
(54) Bezeichnung: REAKTIVFARBSTOFFE, MISCHUNGEN VON REAKTIVFARBSTOFFEN, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG



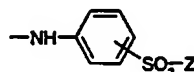
(1)



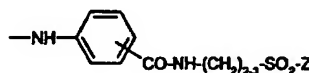
(2)



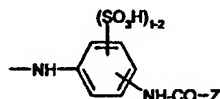
(3f)



(4c)



(4d)



(4e)

(57) Abstract: The invention relates to colorants of formula (1), wherein R¹ and R² independently represent hydrogen or C₁-C₄-alkyl and D¹ and D² independently represent a radical of formula (2), wherein (R₃)₀₋₃ represents 0 to 3 identical or different substituents selected from the group consisting of halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, carboxy, nitro or sulfo and X₁ stands for a radical of formula (3a) -SO₂-Z, (3b) -NH-CO-(CH₂)_m-SO₂-Z, (3c) -CONH-(CH₂)_n-SO₂-Z, (3d) -NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal, (3e) -NH-CO-C(Hal)=CH₂ or (3f), wherein Y represents halogen, T independently has the meaning of Y and represents non-fiber reactive substituents or a fiber-reactive radical of formula (4a) -NH-(CH₂)_{2,3}-SO₂-Z, (4b) -NH-(CH₂)_{2,3}-O-(CH₂)_{2,3}-SO₂-Z, (4c), (4d) or (4e), wherein Z represents vinyl or a -CH₂-CH₂-U radical and U is an alkaline separable group, Z' represents a -CH(Hal)-CH₂-Hal or -(Hal)=CH₂ group, m and n independently represent 2, 3 or 4 and Hal is halogen. Said colorants are suitable for dyeing different fibrous materials, especially fibrous material containing cellulose and provide colorings exhibiting good overall fastness.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 00/06652 A3



Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts:

26. Juli 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Farbstoffe der Formel (1), worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, und D_1 und D_2 unabhängig voneinander je für einen Rest der Formel (2) stehen, worin $(R_3)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy, Nitro oder Sulfo steht und X_1 einen Rest der Formel $-SO_2-Z$ (3a), $-NH-CO-(CH_2)_m-SO_2-Z$ (3b), $-CONH-(CH_2)_n-SO_2-Z$ (3c), $-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal$ (3d), $-NH-CO-C(Hal)=CH_2$ (3e) oder (3f), bedeutet, worin Y Halogen, T unabhängig die Bedeutung von Y hat, für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel $-NH-(CH_2)_{2-3}-SO_2-Z$ (4a), $-NH-(CH_2)_{2-3}-O-(CH_2)_{2-3}-SO_2-Z$ (4b), (4c), (4d) oder (4e), steht, worin Z Vinyl oder einen Rest $-CH_2-CH_2-U$ bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist, Z' für eine Gruppe $-CH(Hal)-CH_2-Hal$ oder $-C(Hal)=CH_2$ steht, m und n unabhängig voneinander die Zahl 2, 3 oder 4 sing, und Hal Halogen ist, sind zum Färben von verschiedensten Fasermaterialien, insbesondere cellulosehaltigen Fasermaterialien, geeignet und ergeben Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 99/05020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09B62/475 C09B62/513 C09B62/09 C09B62/01 C09B62/453 C09B67/22 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 9015 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-005299 XP002087311 "Bisazo dye and black reactive dye mixture" & JP 01 289868 A (KIWA KAGAKU KOGYO KK), 21 November 1989 (21.11.89) abstract & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 20, 14 May 1990 (14.05.90) Columbus, Ohio, US; abstract no. 181385d, S. MAEKAWA ET. AL.: "Disazo dyes, their manufacture, and black reactive dyes." page 111; XP000065003 abstract -/-	1-4, 6, 9-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 October 1999 (15.10.99)		Date of mailing of the international search report 25 October 1999 (25.10.99)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 99/05020

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 00 765 A (BASF AG) 17 July 1997 (17.07.97) examples 27-36	1-6, 10, 11
A	DE 196 40 189 A (BASF AG) 2 April 1998 (02.04.98) page 68; table 6 page 20, line 59 – line 66 examples 10.1-10.3	1-6, 10, 11
A	DATABASE WPI Week 9630 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-295660 XP002087312 "Full black inks for ink jet printing" & JP 08 127730 A (SUMITOMO CHEM. CO. LTD.) , 21 May 1996 (21.05.96) abstract & JP 08 127730 A * formulae *	1-4, 6, 9-11
A	DATABASE WPI Week 9116 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-114501 XP002087313 "New watersoluble trisazo naphthalene derivated dye" & JP 03 056569 A (MITSUBISHI KASEI CORP.), 12 March 1991 (12.03.91) abstract & JP 03 056569 A * page 492, column 2, upper two formulae * * page 494, column 1, formula * * pages 495-497, tables *	1, 10, 11
A	DATABASE WPI Week 9507 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-371529 XP002087314 "Dyeing cellulose fibre - by using reactive dye contg. copper ligand" & JP 07 252786 A (NIPPON KAYAKU KK), 3 October 1995 (03.10.95) abstract & JP 07 252786 A * page 591, upper formula *	1, 10, 11

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 99/05020

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 9549 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-380595 XP002087315 "Dyeing of cellulose fibre" & JP 07 258983 A (NIPPON KAYAKU KK), 9 October 1995 (09.10.95) abstract & JP 07 258983 A * page 593, formula (1) * ---</p>	1,10,11
A	<p>DATABASE WPI Week 8811 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-274016 XP002087316 "New dark blue trisazo reactive dye" & JP 63 199269 A (NIPPON KAYAKU KK), 17 August 1988 (17.08.88) abstract & JP 63 199269 A page 568 - page 573 -----</p>	1,10,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/05020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 1289868 A	21-11-1989	JP 1936860 C JP 6062874 B	09-06-1995 17-08-1994
DE 19600765 A	17-07-1997	AU 1309697 A WO 9725377 A EP 0876431 A	01-08-1997 17-07-1997 11-11-1998
DE 19640189 A	02-04-1998	WO 9814522 A EP 0929610 A	09-04-1998 21-07-1999
JP 8127730 A	21-05-1996	NONE	
JP 3056569 A	12-03-1991	JP 2729402 B	18-03-1998
JP 7252786 A	03-10-1995	NONE	
JP 7258983 A	09-10-1995	NONE	
JP 63199269 A	17-08-1988	JP 1987232 C JP 7013200 B	08-11-1995 15-02-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

I/EP 99/05020

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09B62/475 C09B62/513 C09B62/09 C09B62/01 C09B62/453
C09B67/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Week 9015 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-005299 XP002087311 "Bisazo dye and black reactive dye mixture" & JP 01 289868 A (KIWA KAGAKU KOGYO KK), 21. November 1989 (1989-11-21) Zusammenfassung & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 20, 14. Mai 1990 (1990-05-14) Columbus, Ohio, US; abstract no. 181385d, S. MAEKAWA ET. AL.: "Disazo dyes, their manufacture, and black reactive dyes." Seite 111; XP000065003 Zusammenfassung</p> <p>-/--</p>	<p>1-4, 6, 9-11</p>

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Oktober 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/10/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 196 00 765 A (BASF AG) 17. Juli 1997 (1997-07-17) Beispiele 27-36</p>	1-6,10, 11
A	<p>DE 196 40 189 A (BASF AG) 2. April 1998 (1998-04-02) Seite 68; Tabelle 6 Seite 20, Zeile 59 - Zeile 66 Beispiele 10.1-10.3</p>	1-6,10, 11
A	<p>DATABASE WPI Week 9630 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-295660 XP002087312 "Full black inks for ink jet printing" & JP 08 127730 A (SUMITOMO CHEM. CO. LTD.) , 21. Mai 1996 (1996-05-21) Zusammenfassung & JP 08 127730 A * Formeln *</p>	1-4,6, 9-11
A	<p>DATABASE WPI Week 9116 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-114501 XP002087313 "New watersoluble trisazo naphthalene derivated dye" & JP 03 056569 A (MITSUBISHI KASEI CORP.), 12. März 1991 (1991-03-12) Zusammenfassung & JP 03 056569 A * Seite 492, Spalte 2, obere zwei Formeln * * Seite 494, Spalte 1, Formel * * Seite 495-497, Tabellen *</p>	1,10,11
A	<p>DATABASE WPI Week 9507 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-371529 XP002087314 "Dyeing cellulose fibre - by using reactive dye contg. copper ligand" & JP 07 252786 A (NIPPON KAYAKU KK), 3. Oktober 1995 (1995-10-03) Zusammenfassung & JP 07 252786 A * Seite 591, obere Formel *</p>	1,10,11

-/--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Week 9549 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-380595 XP002087315 "Dyeing of cellulose fibre" & JP 07 258983 A (NIPPON KAYAKU KK), 9. Oktober 1995 (1995-10-09) Zusammenfassung & JP 07 258983 A * Seite 593, Formel (1) * -----</p>	1,10,11
A	<p>DATABASE WPI Week 8811 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-274016 XP002087316 "New dark blue trisazo reactive dye" & JP 63 199269 A (NIPPON KAYAKU KK), 17. August 1988 (1988-08-17) Zusammenfassung & JP 63 199269 A Seite 568 -Seite 573 -----</p>	1,10,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

J/EP 99/05020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 1289868	A	21-11-1989	JP	1936860 C	09-06-1995
			JP	6062874 B	17-08-1994
DE 19600765	A	17-07-1997	AU	1309697 A	01-08-1997
			WO	9725377 A	17-07-1997
			EP	0876431 A	11-11-1998
DE 19640189	A	02-04-1998	WO	9814522 A	09-04-1998
			EP	0929610 A	21-07-1999
JP 8127730	A	21-05-1996	KEINE		
JP 3056569	A	12-03-1991	JP	2729402 B	18-03-1998
JP 7252786	A	03-10-1995	KEINE		
JP 7258983	A	09-10-1995	KEINE		
JP 63199269	A	17-08-1988	JP	1987232 C	08-11-1995
			JP	7013200 B	15-02-1995